


Rec'd PCT 20 OCT 2004 139
2002/N-002
Abs**beta -Crystalline isotactic polypropylene, process for the preparation thereof, and articles produced therefrom**

Patent number: DE3610644
Publication date: 1986-10-02
Inventor: HESHENG JIN (CN); JINGYUN ZHANG (CN); GUANYI SHI (CN)
Applicant: SHANGHAI INST ORGANIC CHEM (CN)
Classification:
- **international:** C08F110/06; C08F6/00; C07C63/26; C07C55/16; C07C55/18
- **europaean:** C08K3/00S2, C08K5/098
Application number: DE19863610644 19860329
Priority number(s): CN19850100465 19850401

Also published as: JP61281105 (A)**Abstract of DE3610644**

The invention relates to the preparation of the beta -crystalline phase of isotactic polypropylene of high purity and thermal stability in a simple manner by melt crystallisation in the presence of a beta -nucleus-forming composition comprising two components. The beta -nucleus-forming composition comprising two components is prepared by mixing from 0.0001 to 1 per cent by weight of a dibasic acid with from 0.001 to 1 per cent by weight of an oxide, hydroxide or acid salt of a metal from group IIa. A beta -phase polypropylene of this type can be used for the production of high-impact mouldings, extruded profiles, microporous films and microporous hollow fibres.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 36 10644 A 1**

⑤1 Int. Cl. 4:
C08F 110/06
C 08 F 6/00

2002/N-002

②1 Aktenzeichen: P 36 10 644.5
②2 Anmeldetag: 29. 3. 86
④3 Offenlegungstag: 2. 10. 86

DE 36 10644 A 1

⑤1 // C07C 63/26,55/16,55/18

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
01.04.85 CN P 85100465

⑦1 Anmelder:
Shanghai Institute of Organic Chemistry Academia
Sinica, Shanghai, CN

⑦4 Vertreter:
Liesegang, R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000
München

⑦2 Erfinder:
Guanyi, Shi; Jingyun, Zhang; Hesheng, Jin,
Shanghai, CN

⑤4 **β -Kristallines isotaktisches Polypropylen, Verfahren zu seiner Herstellung und daraus hergestellte Körper**

Die Erfindung betrifft die Herstellung der β -kristallinen Phase von isotaktischem Polypropylen mit hoher Reinheit und thermischer Stabilität in einfacher Weise durch Schmelz-Kristallisation in Gegenwart eines aus zwei Komponenten bestehenden β -kernbildenden Mittels. Das aus zwei Komponenten bestehende β -kernbildende Mittel wird durch Mischen von 0,0001 bis 1 Gewichtsprozent einer zwei-basischen Säure mit 0,001 bis 1 Gewichtsprozent Oxid, Hydroxid oder eines Säuresalzes eines Metalles der Gruppe IIa hergestellt. Ein derartiges β -Phasen-Polypropylen kann zur Herstellung von hochschlagzähnen Preßteilen, Strangpreß-Profilen, mikroporösen Filmen und mikroporösen Hohlfasern verwendet werden.

BEST AVAILABLE COPY

DE 36 10644 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung des β -kristallinen Polypropylen-Materials, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß man ein aus zwei Komponenten bestehendes β -kernbildendes Mittel mit üblichem Polypropylen mischt und die Mischung unter üblichen Verarbeitungsbedingungen schmilzt, und anschließend die Kristallisation des Polypropylen aus der Schmelze in Gegenwart des β -kernbildenden Mittels ermöglicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das aus zwei Komponenten bestehende β -kernbildende Mittel aus einer Komponente A, die eine organische zweibasische Säure ist und einer Komponente B, die ein Oxid, ein Hydroxid oder ein Salz eines Metalles der Gruppe IIa ist, besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die organische zweibasische Säure aus der Gruppe bestehend aus Pimelinsäure, Azelainsäure, o-Phthalsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure ausgewählt ist, ~~das Metall der Gruppe IIa aus der Gruppe bestehend aus~~ Magnesium, Calcium, Strontium und Barium ausgewählt ist, das Salz aus anorganischen und organischen Salzen ausgewählt ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Salz der organischen Säure ein Stearat und das Salz der anorganischen Säure Carbonat ist.
5. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Anteil der Komponente A im Bereich von 0,0001 bis 5 Gewichtsprozent und der Anteil der Komponente B 0,001 bis 5 Gewichtsprozent in der Mischung ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelzstufe in einem üblichen Extruder durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Mischstufe die Komponente B in dem Polypropylen vor dem Mischen bereits enthalten ist und als eine Komponente des β -kernbildenden Mittels verwendet wird.
8. β -Kristalline Phase von Polypropylen, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen K-Wert zwischen 0,85 und 0,93 aufweist.
9. β -Kristalline Phase von Polypropylen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der K-Wert zwischen 0,88 und 0,93 liegt.
10. Körper, hergestellt aus einer farblosen β -kristallinen Phase von Polypropylen.
-
11. Körper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die β -kristalline Phase des Polypropylen einen K-Wert zwischen 0,5 und 0,93 besitzt.
12. Körper nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der K-Wert zwischen 0,85 und 0,93 liegt.
13. Körper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß er eine hohe Schlagzähigkeit besitzt.
14. Körper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß er ein mikroporöser Film ist.
15. Farblose β -kristalline Phase von Polypropylen.

Dr.-Ing. Roland Liesegang

3

3610644
Patentanwalt
European Patent Attorney

Sckellstrasse 1
D-8000 München 80
Telefon (089) 4 48 24 96

BEST AVAILABLE COPY

Telex 5 214 382 pali d
Telekopierer (089) 272 04 80, 272 04 81
Telegramme patemus münchen
Postscheck München 39418-802
Hypobank München 6400194333
Reuschoibank München 2603007

SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY ACADEMICA SINICA
Shanghai, China
P 073 07

β -Kristallines isotaktisches Polypropylen, Verfahren
zu seiner Herstellung und daraus hergestellte Körper

Diese Erfindung betrifft eine β -kristalline Form von isotaktischem Polypropylen mit hoher Reinheit und thermischer Stabilität, ein Verfahren zur Herstellung derselben und ebenso auch Körper, die aus diesem Polypropylen hergestellt sind. Insbesondere wird die β -Phase des Polypropylens durch Kristallisation in der Schmelze in Gegenwart eines β -kernbildenden Mittels, welches das erfindungsgemäße, aus zwei Komponenten bestehende β -kernbildende Mittel für Polypropylen ist, das viele und verschiedenartige Vorteile im Vergleich zu anderen, in der Literatur beschriebenen β -kernbildenden Mitteln aufweist, gebildet, das zur Herstellung eines Körpers mit hoher Schlagzähigkeit und von mikroporösen Filmen eingesetzt werden kann.

W Isotaktisches Polypropylen kann in mehreren Kristallformen kristallisieren. Die α - oder monokline Form ist die stabilste und die überwiegend vorhandene. Die β - oder hexagonale Form wird gelegentlich in kommerziell verfügbarem Polypropylen im allgemeinen in niedrigen Gehalten gefunden.

Der relative Anteil K der kristallinen β -Form in der Polypropylenprobe kann aufgrund der Bestimmung durch Röntgenbeugungsanalyse durch die nachstehende empirische Gleichung

$$K = \frac{H_{\beta}}{H_{\beta} + H_{110} + H_{040} + H_{130}}$$

wiedergegeben werden, in welcher H_{110} , H_{040} und H_{130} die Höhe der drei starken Peaks (110), (040) bzw. (130) der α -Form sind und H die Höhe des starken β -Peaks (300) bedeutet.

Der K-Wert ist bei Abwesenheit der β -Form Null und hat den Wert 1, falls nur die β -Form in dem Material vorhanden ist.

Wo in den Spritzguß-Preßteilen, den Monofilen und den extrudierten Körpern sphärolitische Morphologie angetroffen wird, findet man β -Kristallinität normalerweise in einem Gehalt von einigen wenigen Prozent. Bis vor kurzem war kein zuverlässiger Weg bekannt, um ausreichend β -Form für detaillierte Studien herzustellen. H. J. Leugering, Fa. Hoechst, hat berichtet, daß geringe Mengen eines Chinacridon-Farbstoffs, Permanent Red E3B, vorzugsweise kristallisationskernbildend für die β -Form wirkt. Die Verbindung ist eine der einigen wenigen bekannten Verbindungen, die als β -kernbildendes Mittel wirksam sind. Es ist jedoch noch schwierig, Materialien mit relativ hohen Mengen an β -Form zu erhalten, wenn Polypropylen aus der Schmelze in Gegenwart von E3B kristallisiert wird. Ullmann und Wendorf haben berichtet, daß der K-Wert von Polypropylenproben, die in Gegenwart von E3B kristallisiert wurden, kleiner als 0,6 ist. Moos und Hilger gelang es, durch Schmelzextrusion einer speziellen Pulverqualität von Polypropylen mit E3B in einem Doppelschnecken-Extruder eine Probe mit einem K-Wert bis zu 0,85 zu erhalten, jedoch wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. In der JP Kokai No. 57-172943 wird ein Verfahren zur Herstellung der β -Form von isotaktischem Polypropylen beschrieben, welches das Mischen eines Chinacridon-Farbstoffs mit einem Polymerisationskatalysator und das anschließende Polymerisieren des Propylens in Gegenwart des vorstehend erwähnten, gemischten Katalysators umfaßt. Es wurde berichtet, daß, wenn ein derart hergestelltes Polypropylen schmelzextrudiert und anschließend bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 10°C/min kristallisiert wird, die Probe eine Menge an β -Form von 63 bis 88 % enthält, wie dies durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) gemessen wurde. Jedoch ist die DSC-Methode für eine derartige Messung keine genaue Methode und es kann daher aufgrund von Erfahrungen, welche die Anmelderin mit dieser Bestimmungsmethode gemacht

hat, der nach der DSC-Methode gemessene Gehalt an β -Form zu hoch veranschlagt sein. Außerdem sind die so erhaltenen β -Phase-Proben von roter Farbe, thermisch instabil und leicht während des Erhitzens in die α -Form zu überführen.

Ein anderes in der Literatur beschriebenes β -kernbildendes Mittel ist das Binatrium-Salz der o-Phthalsäure und eine geringere Menge Isophthal- und Terephthalsäure. Alle diese Verbindungen sind weniger wirksam als E3B und es werden keine quantitativen Daten für den K-Wert angegeben.

A

Im Rahmen von Untersuchungen, die zu der vorliegenden Erfindung führten, wurde unerwarteterweise ein wirksameres β -kernbildendes Mittel für Polypropylen aufgefunden, das imstande ist, einen viel höheren Gehalt an β -Form in einem Polypropylen-Material unter üblichen Verfahrensbedingungen zu bilden.

Eine der Aufgaben der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von β -kristallinem Polypropylen zu schaffen, welches das Mischen eines wirksamen β -kernbildenden Mittels gemäß dieser Erfindung mit dem kommerziell verfügbaren Polypropylen in einem gewissen Verhältnis umfaßt und anschließend das Verarbeiten der Mischung in der Schmelze unter üblichen Bedingungen.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine β -kristalline Form von isotaktischem Polypropylen zu schaffen, worin der Anteil an β -Form-Kristallinität, angegeben als K-Wert, zwischen 0,85 und 0,93, gemessen durch Röntgenbeugungsanalyse, liegt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, Körper bzw. Gegenstände aus β -kristallinem Polypropylen-Material zu schaf-

fen, die eine höhere Schlagzähigkeit oder andere Eigenschaften aufweisen, welche das kommerziell verfügbare Polypropylen nicht besitzt.

Die Schaffung eines β -kernbildenden Mittels aus zwei Komponenten für Polypropylen ist ebenfalls eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

Diese Erfindung schafft ein wirksameres β -kernbildendes Mittel, das farblos, thermisch stabil und unterhalb 320°C nicht flüchtig ist. In Gegenwart des vorstehenden kernbildenden Mittels kann ein farbloses Polypropylen mit einem viel höheren Gehalt an β -Form als unter üblichen Verfahrensbedingungen erhalten werden. Die relative Menge an β -Form, angegeben als K-Wert für im Temperaturbereich von 25° bis 135°C kristallisierte Proben, liegt zwischen 0,85 und 0,93. Das Mischen von Polypropylen mit dem β -kernbildenden Mittel ist ziemlich einfach und kann in einem Einfach-Schneckenextruder durchgeführt werden. Für diesen Zweck können handelsüblich verfügbare Pellet-Qualitäten von Polypropylen eingesetzt werden. Das so erhaltene β -Phasen-Polypropylen hat eine verbesserte thermische Stabilität und wandelt sich vor dem Schmelzen nicht in die α -Form um.

Das erfindungsgemäße β -kernbildende Mittel wird durch Mischen der Komponenten A und B hergestellt. Die Komponente A ist eine organische zweibasische Säure, wie Pimelinsäure, Azelainsäure, o-Phthalsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure und dergleichen. Die Komponente B ist ein Oxid, Hydroxid oder ein Säuresalz eines Metalls der Gruppe II, z.B. Magnesium, Calcium, Strontium und Barium. Das Säuresalz der Komponente B kann von einer anorganischen oder organischen Säure stammen und ein Carbonat, Stearat, etc. sein. Die Komponente B kann eines der dem Polypropylen zugesetzten Additive sein, das bereits in dem

Pellet-Material enthalten ist.

Der Anteil der Komponente A liegt im Bereich von 1×10^{-4} bis 5 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt von 0,01 bis 1 Gewichtsprozent, der Anteil der Komponente B beträgt 2×10^{-4} bis 5 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gewichtsprozent, während des Mischens. Die gemäß dieser Erfindung aus kommerziell verfügbarem Material hergestellte β -Form von Polypropylen hat verbesserte mechanische Eigenschaften, wie dies in den nachfolgenden Tabellen I und II gezeigt wird. Es sei darauf hingewiesen, daß die mechanischen Eigenschaften der α - und β -Form von Polypropylen, die in Tabelle I angegeben sind, für Raumtemperatur gelten.

T a b e l l e I

Kristalline Form	Young's Modul ($\times 10^3$ kg/cm)	Streckgrenze (kg/cm ²)	Zugfestigkeit (kg/cm ²)
α -Form	10,7	358	451
β -Form	8,6	276	485

T a b e l l e II

Schlagzähigkeit von α - und β -Form von Polypropylen bei 23°C

Schmelzfluß-Rate (g/10 min)	Kerbschlagzähigkeit (kg.cm/cm ²)	
	α -Form	β -Form
0,47	13	40
	6,8	17,6
	3,4	10,1

BEST AVAILABLE COPY

Das β -Phasen-Polypropylen hat eine niedrige Streckgrenze und eine höhere Schlagzähigkeit im Vergleich zu α -Phasen-Polypropylen der gleichen Qualität. Ein anderes Merkmal besteht darin, daß es in die α -Form mit ziemlich viel Poren darin übergeht, wenn die β -Form-Probe gereckt wird, so daß ein mikroporöser Film in einfacher Weise durch Verstrecken der β -Form von isotaktischem Polypropylen erhalten werden kann.

Die einzigartigen Eigenschaften des β -Phasen-Polypropylen eignen sich für eine Vielzahl von möglichen Anwendungen, welche hochschlagfeste Preßkörper, mikroporöse Filme, synthetische Papiere, Filme mit rauher Oberfläche, die eine gute Öl- imprägnierung für elektrische Geräte ergeben, einschließen.

B e i s p i e l 1

B 5 kg kommerziell verfügbare Pellets von Polypropylen-Homopolymerem 1330 (Schmelzfluß-Rate 1,5 g/10 min) der Fa. Xiangyang Chemical Works wurden als Ausgangsmaterial eingesetzt. Der β -Kernbildner wurde durch Mischen von 5 g Azelainsäure mit 5 g Calciumcarbonat hergestellt. Der Verfahrensweg schloß das Vormischen der Polypropylen-Pellets mit dem β -Kernbildner-Pulver ein, gefolgt vom Verarbeiten in der Schmelze durch Verwendung eines Einfach-Schneckenextruders bei 200°C. Das Extrudat wurde nach dem Abschrecken im kalten Wasser zu Pellets zerhackt, und anschließend isotherm aus der Schmelze kristallisiert. Die Bildung der β -Form außer der α -Form, wie dies durch den K-Wert angegeben ist, wurde bei einem Kristallisationstemperaturbereich von 23° bis 140°C beobachtet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle III zusammengefaßt.

T a b e l l e I I I

Abhängigkeit des K-Werts von der Kristallisationstemperatur
für Polypropylen-Homopolymerisat 1330

Kristallisationstemperatur (°C)	K-Wert
23,2	0,87
40	0,90
60	0,90
80	0,91
100	0,92
120	0,93
130	0,91

B e i s p i e l 2

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß der β -Kernbildner durch Mischen von 5 g Pimelinsäure mit 5 g Calciumcarbonat hergestellt wurde. Der K-Wert der Probe, welche bei einer Temperatur im Bereich von 25° bis 130°C kristallisierte, lag zwischen 0,85 und 0,93.

B e i s p i e l 3

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß der β -Kernbildner durch Mischen von 5 g Terephthalsäure mit 5 g Calciumoxid hergestellt wurde. Der K-Wert der Probe, die bei einer Temperatur im Bereich von 25° bis 130°C kristallisierte, lag zwischen 0,85 und 0,93.

B e i s p i e l 4

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die verwendete Polypropylenprobe ein Block-Copolymerisat Qualität 1330 (Schmelzfluß-Rate 3,0 g/10 min) war, geliefert

von der Fa. Xiangyang Chemical Works. Der K-Wert der Probe, die bei einer Temperatur im Bereich von 23° bis 120°C kristallisierte, wird in der nachfolgenden Tabelle IV gezeigt.

T a b e l l e I V

Abhängigkeit des K-Werts von der Kristallisationstemperatur
für Äthylen-Propylen-Blockcopolymerisat 1330
(Äthylenblock-Gehalt 22 %)

Kristallisationstemperatur (°C)	K-Wert
23,2	0,86
40	0,88
60	0,89
80	0,88
100	0,92
120	0,92

B e i s p i e l 5

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Komponente B des β -Kernbildners 5 g Bariumoxid war. Der K-Wert der so erhaltenen Probe lag zwischen 0,85 und 0,93 bei Kristallisationstemperaturen von 25° bis 120°C.

B e i s p i e l 6

Die gemäß Beispiel 1 hergestellte Probe wurde zu gekerbten Prüflingen für den Schlagversuch gespritzt. Wenn man die Prüflinge bei 23°C untersuchte, zeigten sie einen durchschnittlichen Wert der Schlagzähigkeit von 17,6 kg.cm/cm². Wohingegen die α -Form-Probe der gleichen Qualität einen Wert von 6,8 kg.cm/cm² hatte.

B e i s p i e l 7

Die gemäß Beispiel 1 hergestellte Polypropylenprobe in Form von Pellets wurde zuerst mittels eines Flachdüsenextruder zu einem dünnen Film extrudiert und anschließend während des Kühlens kristallisiert. Danach wurde dieser Film bei einer Temperatur im Bereich zwischen 60° und 140°C uniachsisal oder biachsisal gereckt. Während des Reckverfahrens wurde der Film in einen mikroporösen opaken Film mit stark herabgesetzter Schüttdichte umgewandelt und anschließend im gespannten Zustand durch Stabilisierung der Porenstruktur wärmebehandelt. Der fertiggestellte Film hatte einen Weißgrad von 95 % und war auf beiden Seiten bedruckbar. Druckfarben auf Ölbasis und ebenso auch Farbbänder für Schreibmaschinen waren für diesen Film verfügbar.

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)
